

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

Eric SANCHEZ et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : March 11, 2004

For : NEW PROCESS OF REGENERATIVE REFORMING

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

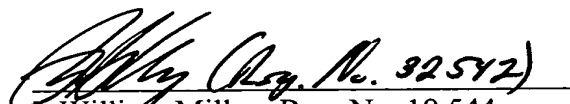
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0303072	March 11, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in-association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

  
I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza 1  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2123

Date: March 11, 2004  
K:\PET\2123\Submission of Priority Documents.doc

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>11 MARS 2003</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303072</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>11 MARS 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 et 4 avenue Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison cedex	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif) PC/CS</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> NOUVEAU PROCEDE DE REFORMAGE REGENERATIF			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 et 4 avenue Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 Rueil-Malmaison cedex	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 MARS 2003</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303072</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 @ W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		PC/CS	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : <b>Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="text"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  M. MARTIN	

**DESCRIPTION**Arrière plan technologique

L'invention concerne les procédés en lits mobile tel que le reformage d'essence (reforming selon la terminologie anglo-saxonne) pour l'amélioration de l'indice d'octane de coupes pétrolières situées dans le domaine des essences, c'est à dire à point initial compris entre 70°C et 110°C, et à point final d'ébullition compris entre 150°C et 180°C. Plus généralement l'invention concerne tout procédé faisant appel à une série de réacteurs à lits mobiles tel qu'on en trouve dans le procédé d'aromatisation (aromizing selon la terminologie anglo-saxonne) ou le procédé de déshydrogénation des normales paraffines. La suite de la description fait référence au procédé de reformage à régénération continue qu'on désignera par l'appellation de reformage régénératif. Le procédé de reformage des essences a démarré dans les années 50 et a connu depuis des évolutions technologiques importantes souvent liées à l'apparition de nouvelles générations de catalyseurs selon trois étapes successives.

15 L'apparition de catalyseur à base de platine sur alumine dans les années 50. Les unités travaillaient à des pressions de l'ordre de 5 MPa et le catalyseur était régénéré tous les 6 mois environ. Vers la fin des années 60 apparurent les catalyseurs bimétalliques qui permirent d'abaisser la pression de fonctionnement autour d'environ 3 MPa. Enfin, au début des années 70, l'apparition de la régénération en continu du catalyseur a permis d'atteindre des pressions de fonctionnement de l'ordre de 1 MPa seulement.

Actuellement les unités de reformage régénératif fonctionnent à des pressions de quelques bars (1 bar = 0,1 MPa), typiquement, 3 bars (0,3 MPa), sur des catalyseurs très sélectifs produisant le maximum d'hydrogène, et sur des charges qui ont

25 tendance à devenir plus étroites.

La tendance générale qui se dégage de cette évolution est la baisse continue de la pression dont l'impact sur les rendements en reformat est très important.

Les réactions chimiques entrant en jeu dans le procédé de reformage sont nombreuses. La principale d'entre elle est la déshydrogénation des naphthènes en aromatiques qui est la famille chimique la plus recherchée, puisque c'est celle qui

30 favorise des indices doctane élevés. La déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques et l'isomérisation des paraffines et particulièrement des paraffines à nombre d'atomes de carbone de 5 ou 6, sont également recherchées, puisqu'elles

s'accompagnent également d'une augmentation de l'indice d'octane. Parmi les réactions défavorables, c'est-à-dire ne conduisant pas à une amélioration de l'indice d'octane, on peut citer l'hydrocraquage des paraffines et des naphthènes.

Les données thermodynamiques montrent que l'équilibre des différentes familles chimiques est déplacé vers les aromatiques à basse pression, c'est ce qui explique l'évolution technologique des unités vers des pressions opératoires de plus en plus faibles, tout en maintenant une certaine pression partielle d'hydrogène qui permet de limiter la désactivation du catalyseur par le coke. En effet, le coke est un composé de poids moléculaire élevé, caractérisé par un faible rapport H/C, généralement compris entre 0,3 et 1,0 qui se dépose sur les sites actifs du catalyseur. Bien que la sélectivité de transformation des hydrocarbures en coke soit très faible, les teneurs en coke accumulé sur le catalyseur peuvent être très importantes. Typiquement, pour les unités en lit mobile, ces teneurs sont comprises entre 3 et 10% poids en sortie du dernier réacteur.

La technologie actuelle des unités de reformage catalytique est celle du lit mobile apparue dans les années 70 sous deux formes principales ; celle décrite dans le brevet US 4,119,526 qui se caractérise par un empilement vertical des réacteurs traversés en série par la charge, et celle de la demanderesse caractérisée par des réacteurs placés côte à côte.

Dans les deux cas, les effluents issus d'un réacteur sont réchauffés dans un four avant d'être introduits en tête du réacteur suivant puisque, globalement, les réactions mises en jeu sont endothermiques et que les réacteurs sont opérés à iso-température d'entrée. Dans la technologie à empilement vertical des réacteurs, le catalyseur s'écoule par gravité d'un réacteur au suivant, puis il est repris par une ligne d'élévation (lift selon la terminologie anglo-saxonne), ou conduite en transport pneumatique, à la sortie du dernier réacteur pour être introduit en tête du régénérateur dans lequel il s'écoule également par gravité. En fond du régénérateur, il est repris par une seconde ligne d'élévation pour être introduit en tête du premier réacteur.

Dans la technologie de la demanderesse, les réacteurs sont disposés côte à côte, le catalyseur s'écoule également par gravité à l'intérieur de chaque réacteur, et est transporté du fond d'un réacteur à la tête du réacteur suivant par une ligne d'élévation. Il est repris par une ligne d'élévation en fond du dernier réacteur pour être introduit en tête du régénérateur dans lequel il s'écoule également par gravité. En fond du régénérateur, le catalyseur est également repris par une ligne d'élévation pour être



introduit en tête du premier réacteur. Une description détaillée de la circulation du catalyseur est indiquée dans le brevet FR 2 657 087.

En résumé, dans la technologie actuelle des réacteurs de reformage régénératif à lits mobiles, le catalyseur circule en série d'un réacteur à l'autre, de même que les effluents intermédiaires qui passent d'un réacteur au suivant. Ceci signifie que le catalyseur entrant dans un réacteur, autre que le premier, est un catalyseur déjà coké par les réactions ayant eu lieu dans les réacteurs précédents. Il en résulte une perte d'activité catalytique, pénalisant le fonctionnement de chaque réacteur, et conduisant à opérer les réacteurs suivants à une température plus importante que celle que l'on pourrait pratiquer s'il n'y avait pas de dépôt de coke sur le catalyseur entrant dans les réacteurs. A la sortie de chaque réacteur, les effluents sont envoyés dans un four de réchauffage de manière à entrer dans le réacteur suivant à un niveau de température généralement sensiblement identique à celui du réacteur précédent, mais parfois quelque peu différent si la marche de l'unité le demande.

Les conditions opératoires typiques d'une unité de reformage en lit mobile sont les suivantes; pression opératoire comprise entre 0,3 MPa et 0,8 MPa, vitesse spatiale, c'est à dire rapport entre la masse de catalyseur dans un réacteur et le débit massique de charge, comprise entre 1 et 4 h<sup>-1</sup>, ratio molaire hydrogène sur hydrocarbures (H<sub>2</sub>/HC) compris entre 3 et 10, et plus particulièrement compris entre 3 et 5, température moyenne d'entrée des réacteurs comprise entre 480 et 550°C.

La présente invention permet de redéfinir la circulation du catalyseur de manière à ce que le catalyseur qui entre dans tout ou partie des réacteurs successifs soit un catalyseur au moins en partie régénéré, quelle que soit la technologie utilisée pour la disposition des réacteurs. La présente invention peut donc être utilisée avec une technologie de réacteurs placés côte à côte, ou une technologie de réacteurs empilés verticalement les uns sur les autres. En d'autres termes, la circulation du catalyseur devient au moins en partie une circulation en parallèle vis à vis des réacteurs, alors que celle de la charge et des effluents continue d'être en série. Différents modes de réalisation de ce type de circulation seront présentés dans la suite du texte.

### Description sommaire des figures :

La figure 1 représente l'architecture d'une unité selon l'invention, les réacteurs étant disposés côte à côte.

La figure 2 représente une variante de l'invention dans laquelle la collecte du catalyseur en sortie des différents réacteurs se fait deux par deux.

La figure 3 représente une autre variante de l'invention dans laquelle pour certains réacteurs, le catalyseur en sortie de ces réacteurs n'est pas renvoyé dans la zone de régénération, mais en tête d'un autre réacteur, c'est-à-dire une configuration que l'on peut qualifier d'hybride entre celle de l'art antérieur et celle de la présente invention.

#### Description sommaire de l'invention

L'invention consiste donc en un nouveau mode de circulation du catalyseur dans les unités de reformage régénératif, et plus généralement les unités régénératives faisant appel à une série de réacteurs en lits mobiles, comportant au moins deux réacteurs, typiquement trois ou quatre réacteurs traversés en série par la charge et les effluents. On appellera dans la suite du texte série de réacteurs (ou réacteur de la série), l'ensemble des réacteurs de l'unité, que ces réacteurs soient disposés côte à côte ou empilés les uns sur les autres, et on appellera globalement effluents intermédiaires les effluents sortant du premier, deuxième, troisième réacteur, et effluent de sortie l'effluent sortant du dernier réacteur de la série. Dans une telle série, de préférence tout ou partie de l'effluent d'un réacteur constitue au moins en partie la charge du réacteur suivant. De manière plus préférée, la charge du deuxième réacteur est constituée par l'effluent du premier réacteur, la charge du troisième réacteur par l'effluent du deuxième et ainsi de suite.... Par contre, ces termes « série de réacteurs » ou « réacteurs de la série » ne présagent en rien du mode de circulation du catalyseur dans les différents réacteurs. Ce mode de circulation peut donc être a priori en série ou en parallèle ou les deux dans certains cas. L'invention consiste à alimenter directement au moins deux des réacteurs de la série par du catalyseur issu de la zone de régénération. Le catalyseur est ensuite collecté à la base de chacun des réacteurs de la série et est introduit dans une zone de mélange qui va permettre d'homogénéiser les différents flux de catalyseur issus de chacun des réacteurs car lesdits flux contiennent des catalyseurs qui ne présentent pas la même teneur en coke.

Le catalyseur usé et homogénéisé est alors introduit dans la zone de régénération en sortie de laquelle on récupère un catalyseur régénéré ayant une teneur en coke, généralement inférieure à 0,5% poids, et fréquemment inférieure à 0,1% poids. Le catalyseur régénéré est alors introduit dans une zone de répartition à partir de laquelle

il est dirigé dans au moins deux réacteurs de la série, éventuellement dans chacun des réacteurs.

La zone de répartition va répartir le flux de catalyseur issu de la zone de régénération en un certain nombre de flux parallèles alimentant au moins deux réacteurs, éventuellement chacun des réacteurs de la série. La circulation du catalyseur à l'intérieur de chaque réacteur s'effectue toujours en lit mobile, ainsi qu'à l'intérieur de la zone de régénération. La zone de mélange du catalyseur récupéré en sortie de chaque réacteur, ainsi que la zone de répartition du catalyseur régénéré font partie intégrante de l'invention. La charge est introduite dans le premier réacteur de la série et les effluents intermédiaires circulent en série d'un réacteur à l'autre. Chaque effluent intermédiaire quittant un réacteur de la série est réchauffé par un four de réchauffage permettant de ramener la température du dit effluent à l'entrée du réacteur suivant dans la série, au niveau voulu.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de reformage catalytique de coupes essence ou un procédé régénératif faisant appel à une série de réacteurs, de préférence au nombre de quatre, formant la zone de réaction, les dits réacteurs étant traversés en série par la charge et les effluents intermédiaires, chaque réacteur fonctionnant en lit mobile, le procédé possédant une zone de régénération permettant d'éliminer le coke déposé sur le catalyseur au cours des réactions, et le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur régénéré issu de la dite zone de régénération alimente directement au moins deux réacteurs de la série à partir d'une zone commune de distribution, est collecté en sortie de la zone de réaction dans une zone de mélange où il est homogénéisé et, en sortie de cette zone de mélange, est ramené dans la zone de régénération.

Selon une variante de l'invention, chacun des réacteurs de la série pourra être alimenté directement par du catalyseur régénéré provenant de la zone de régénération.

Selon une autre variante de l'invention, le catalyseur régénéré pourra alimenter le premier et le troisième réacteur de la série, la numérotation étant faite dans l'ordre de traversée de la charge et des effluents, le deuxième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du premier réacteur de la série, et le quatrième réacteur étant alimenté par le catalyseur issu du troisième réacteur de la série. Le catalyseur issu du deuxième réacteur de la série, et le catalyseur issu du quatrième réacteur de la série sont, dans ce cas, envoyés dans une zone de collecte et

d'homogénéisation commune en sortie de laquelle le catalyseur utilisé est dirigé vers la zone de régénération.

Dans une variante également envisageable, le catalyseur régénéré peut alimenter le premier et le quatrième réacteur de la série, le catalyseur en sortie du premier réacteur étant introduit en tête du deuxième réacteur, récupéré en sortie de ce deuxième réacteur pour être introduit en tête du troisième réacteur et en sortie de ce troisième réacteur être dirigé vers la zone de mélange où il rejoint le catalyseur issu du quatrième réacteur. Le catalyseur issu de la zone de mélange est envoyé vers la zone de régénération.

- 10 Un des intérêts de l'invention est de permettre d'abaisser la pression opératoire en tête de chacun des réacteurs, puisque, comme il est montré dans les exemples ci-après, le fait de travailler avec un catalyseur régénéré dans au moins deux réacteurs de la série s'accompagne d'un gain d'activité sensible dû à une concentration en coke moyenne plus faible dans les réacteurs. Ce gain d'activité ouvre la possibilité de faire
- 15 évoluer les conditions opératoires de l'unité, pression opératoire, rapport H<sub>2</sub>/HC, ou vitesse spatiale dans un sens qui permet d'augmenter très sensiblement le rendement en reformat à sévérité d'opération constante, ou d'augmenter l'indice d'octane du reformat à rendement constant.

La pression opératoire de l'unité, régulée au ballon séparateur, peut être établie à un

20 niveau inférieur à 0,3 MPa absolu; préférentiellement inférieur à 0,2 MPa absolu et de manière encore préférée être voisine de 0,1 MPa absolu. Le rapport molaire H<sub>2</sub>/HC, généralement compris entre 2 et 3 dans les unités conventionnelles, peut être préférentiellement inférieur à 2, de manière très préférée inférieur à 1,5 et de manière encore plus préférée inférieur à 1. Enfin, la vitesse spatiale définie comme le rapport

25 de la masse de catalyseur au débit massique de charge, généralement située dans une plage allant de 1,5 à 2,5 dans les unités conventionnelles, peut être préférentiellement établie à des valeurs supérieures à 2 de préférence supérieures à 2,5 et de manière encore plus préférée supérieures à 3.

Ce nouveau concept permet également à iso sévérité d'opération de pouvoir utiliser

30 moins de catalyseur, par exemple de l'ordre de 20% de catalyseur en moins par rapport à une unité conventionnelle de même capacité, et donc d'être économiquement plus attractif tant au niveau de l'investissement initial (taille de l'unité plus faible et moins de catalyseur) qu'au niveau du coût de fonctionnement qui sera

également diminué (plus faible taux de recycle de l'hydrogène et conditions opératoires globalement moins sévères pour une performance améliorée).

Enfin, une conséquence extrêmement intéressante de l'abaissement de pression à des niveaux inférieurs à 0,2 MPa absolu au ballon séparateur est la possibilité  
5 d'utiliser l'air instrument (c'est-à-dire l'air utilisé pour faire fonctionner les instruments de contrôle ou de régulation de l'unité) généralement disponible sous 0,5 à 0,7 MPa, comme gaz vecteur d'oxygène afin d'effectuer la combustion du coke déposé sur le catalyseur au niveau de la zone de régénération.

La présente invention s'applique à toute série de réacteurs fonctionnant en lit mobile,  
10 que ces réacteurs soient disposés côte à côte, ou bien empilés verticalement les uns sur les autres.

#### Description détaillée de l'invention :

La description détaillée de l'invention sera faite au moyen de la figure 1 qui représente une unité de reformage comportant 4 réacteurs, chacun des quatre réacteurs étant  
15 alimenté par du catalyseur en provenance de la zone de régénération. La charge (1) est introduite par la conduite (1), le four (2) et la ligne (3) dans le premier réacteur R1. L'effluent du premier réacteur est soutiré par la ligne (4) et est envoyé à travers le four (5) et la ligne (6) dans le deuxième réacteur R2. L'effluent du deuxième réacteur est soutiré par la conduite (7) et est envoyé à travers le four (8) et la ligne (9) dans le  
20 troisième réacteur R3. L'effluent du troisième réacteur est soutiré par la ligne (10) et est envoyé à travers le four (11) et la conduite (12) dans le quatrième réacteur R4. L'effluent du quatrième réacteur est soutiré par la conduite (13) et est dirigé vers une zone de fractionnement non représentée sur la figure 1.

Le catalyseur en provenance de la zone de distribution (ZD) pénètre dans le ballon  
25 (D1).

Il est introduit dans le premier réacteur R1 par une pluralité de conduites telles que (15) et (16). Le catalyseur s'écoule de haut en bas à l'intérieur du réacteur R1 à l'état de lit mobile. Il est repris en sortie du réacteur R1 par une pluralité de jambes telles que (17) et (18) et est dirigé par la ligne (19) vers un pot de collecte ZC. Ce pot de  
30 collecte joue également le rôle de mélangeur et sera appelé pour cette raison zone de mélange.

Cette zone sera de tout type connu de l'homme du métier. On peut citer par exemple les zones multi mélange par division successive d'un flux initial, ou par exemple les mélangeurs utilisés pour l'homogénéisation de solide granulaire proposé par la société SULZER, et commercialisés sous l'appellation mélangeur SMF. A partir du pot de  
5 collecte ou zone de mélange ZC, le catalyseur est soutiré en continu par la ligne (50) et introduit dans le pot élévateur (lift pot selon la terminologie anglo-saxonne) (LP) par la ligne (50). Il est repris à partir du pot élévateur (LP) par la ligne d'élévation (51) pour être dirigé vers la zone de régénération (ZR).

A l'issue de la zone de régénération (ZR), le catalyseur est ramené par une ligne  
10 d'élévation (61) vers la zone de distribution (ZD).

La régulation du débit d'écoulement de catalyseur est assurée par un débit secondaire généralement d'hydrogène ou d'un gaz inerte type azote, introduit dans le pot élévateur (LP) et non représenté sur la figure 1. Le gaz servant à l'élévation et au transport du catalyseur est généralement de l'hydrogène ou un gaz inerte tel que  
15 l'azote, venant d'une unité externe ou dans le cas de l'hydrogène, produit par l'unité elle-même. Le trajet du catalyseur tel que décrit plus haut pour le réacteur R1 est exactement le même pour le catalyseur alimentant le réacteur R2, le réacteur R3 et le réacteur R4 à partir d'une zone de distribution commune ZD. Les numéros de ligne telles que 14, 15, 16, 17, 18, 19 deviennent donc 24, 25, 26, 27, 28, 29 pour le trajet du  
20 catalyseur alimentant le deuxième réacteur. Ces numéros sont 34, 35, 36, 37, 38, 39 pour le trajet du catalyseur alimentant le troisième réacteur et ces numéros sont 44, 45, 46, 47, 48, 49 pour le trajet du catalyseur alimentant le quatrième réacteur.

L'ensemble du catalyseur introduit dans les réacteurs R1, R2, R3, R4 se retrouve donc dans la zone de mélange ZC qui peut être de tout type connu de l'homme du  
25 métier, par exemple, alternativement au type commercial déjà cité, une zone fluidisée permettant de délivrer un catalyseur homogène vers le pot élévateur (LP). Cette zone est importante dans le cadre de la présente invention puisque le catalyseur en provenance de chacun des réacteurs de la série n'a pas forcément, suivant les conditions d'opération de l'unité, le même niveau de coke déposé, les écarts de  
30 teneur en coke pouvant aller jusqu'à 5%. Or, il est important pour la bonne marche de la zone de régénération que celle-ci voit passer un flux de catalyseur dont la teneur en coke ne varie pas constamment de manière trop importante. La zone de mélange ZC permettra précisément, selon la marche de l'unité, de gérer des différences de teneur en coke importantes.

La demande de brevet français FR 02/03210 développe une méthodologie de contrôle de la zone de régénération qui est parfaitement applicable dans le cadre de la présente invention, particulièrement dans le mode à débit de coke constant.

La zone de régénération du catalyseur n'est pas dans son principe modifiée par rapport à une unité de reformage régénératif selon l'état de la technique, c'est-à-dire que cette zone de régénération comporte 3 étapes;

1) une étape de combustion au cours de laquelle le coke déposé sur le catalyseur est éliminé par brûlage avec un gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air

2) une étape d'halogénéation au cours de laquelle le catalyseur est balayé par un gaz halogéné, généralement un hydracide halogéné ou un halogénure d'alkyle de manière à redisperser la phase métallique à la surface du catalyseur.

3) une étape de séchage ou de calcination qui élimine du catalyseur l'eau produite par la combustion du coke.

Ces 3 étapes sont généralement complétées par une étape de réduction au cours de laquelle le catalyseur est réduit préalablement à l'introduction de la charge. Cette étape est en général réalisée entre la zone de régénération et le premier réacteur, c'est à dire au niveau du ballon (ZD) situé en amont des ballons D1, D2, D3, D4 sur la figure 1. Dans le cas d'une réduction en deux étapes, on peut envisager d'effectuer la première étape de la réduction à basse température dans le ballon (ZD), et la seconde étape de la réduction à haute température dans les ballons D1, D2, D3 et D4.

On ne donnera pas ici une description plus détaillée de la zone de régénération dont on pourra trouver une description standard dans la demande FR 02/03210 qui contient un mode de régulation du débit de catalyseur entrant dans chaque réacteur parfaitement applicable et même préféré dans le cadre de la présente invention.

Le catalyseur en sortie de la zone de régénération est amené par un système d'élévation (lift selon la terminologie anglo-saxonne) (61) dans la zone de répartition ZD. Cette zone de répartition est matérialisée par un ballon à la partie inférieure duquel sont situées des jambes (14), (24), (34), (44) qui vont conduire le catalyseur respectivement vers les ballons D1, D2, D3, D4. Ces lignes (14), (24), (34), (44) reliant le ballon répartiteur ZD situé à un niveau supérieur par rapport au niveau des

ballons D1, D2, D3, D4 seront agencées suivant les règles de l'art pour permettre la circulation du catalyseur par gravité.

De la même manière, les jambes (19), (29), (39), (49) reliant les pots d'élévation P1, P2, P3, P4 à la zone de collecte et de mélange ZC située à un niveau inférieur sont agencées suivant les règles de l'art pour permettre la circulation du catalyseur par gravité.

La figure 2 illustre une autre variante de l'invention dans laquelle chaque réacteur R1, R2, R3 et R4 est alimenté en catalyseur régénéré et la collecte du catalyseur usé est réalisé par groupe de deux réacteurs, c'est-à-dire que le catalyseur issu des réacteurs R1 et R2 est envoyé dans une zone de collecte et de mélange ZC1, et le catalyseur issu des réacteurs R3 et R4 est envoyé dans une zone de collecte et de mélange ZC2 distincte de ZC1. A partir de la zone ZC1 un pot élévateur LP1 alimente une ligne d'élévation 51 qui amène le catalyseur issu des réacteurs R1 et R2 en zone de régénération, et à partir de la zone ZC2, un pot élévateur LP2 alimente une ligne d'élévation 52 qui amène le catalyseur issu des réacteurs R3 et R4 vers la zone de régénération. Cette configuration comporte donc deux lignes d'élévation distinctes pour ramener le catalyseur issu des zones de réaction en zone de régénération.

La charge s'écoule toujours en série de R1 vers R2, R3, et R4 via les lignes 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13 et les fours 5, 8 et 11.

La figure 3 illustre une autre variante de l'invention qui correspond à une architecture hybride entre celle de l'état de la technique et celle de la présente invention. Le catalyseur régénéré en provenance de la zone de distribution ZD alimente le ballon D1 et le ballon D3. A partir du ballon D1, le catalyseur s'écoule dans le réacteur R1, est collecté en sortie de R1 dans le pot de collecte ZC1 et est conduit par le pot élévateur LP1 et la ligne d'élévation (21) vers le ballon D2 à partir duquel le catalyseur est introduit en tête du réacteur R2. Le catalyseur s'écoule dans le réacteur R2, est collecté dans le pot de collecte ZC2 et est introduit par le pot élévateur LP2 et la ligne d'élévation 51 vers la zone de régénération.

A partir du ballon D3, le catalyseur s'écoule dans le réacteur R3, est collecté en sortie de R3 dans le pot de collecte ZC3 et est conduit par le pot élévateur LP3 et la ligne d'élévation (22) vers le ballon D4 à partir duquel le catalyseur est introduit en tête du réacteur R4. Le catalyseur s'écoule dans le réacteur R4, est collecté dans le pot de



collecte ZC4, et est introduit par le pot élévateur LP4 et la ligne d'élévation 52 vers la zone de régénération.

Dans cette configuration le catalyseur s'écoule donc en série d'une part du réacteur R1 vers le réacteur R2, et d'autre part du réacteur R3 vers le réacteur R4, mais il est distribué en parallèle à partir de la zone de distribution ZD vers les réacteurs R1 et R3. La charge s'écoule toujours en série de R1 vers R2, R3, et R4 via les lignes 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13 et les fours 5, 8, 11.

L'invention concerne donc un procédé de traitement de coupes d'hydrocarbures, de type reformage régénératif, faisant appel à une série d'au moins 2 réacteurs, formant la zone de réaction, les réacteurs étant traversés en série par la charge et les effluents intermédiaires, chaque réacteur fonctionnant en lit mobile, le dit procédé possédant une zone de régénération permettant d'éliminer le coke déposé sur le catalyseur au cours des réactions, et le dit procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur régénéré issu de la dite zone de régénération alimente directement au moins deux réacteurs de la série à partir d'une zone commune de distribution, est collecté en sortie de la zone de réaction dans une zone de mélange où il est homogénéisé et, en sortie de cette zone de mélange, est ramené dans la zone de régénération.

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend 4 réacteurs en série.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, chacun des réacteurs de la série est alimenté directement par du catalyseur régénéré provenant de la zone de régénération

Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, le catalyseur régénéré alimente le premier et le troisième réacteur de la série, la numérotation étant faite dans l'ordre de traversée de la charge et des effluents intermédiaires, le deuxième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du premier réacteur de la série, et le quatrième réacteur étant alimenté par le catalyseur issu du troisième réacteur de la série.

Selon une troisième variante du procédé selon l'invention, le catalyseur régénéré alimente le premier et le quatrième réacteur de la série, la numérotation étant faite dans l'ordre de traversée de la charge et des effluents intermédiaires, le deuxième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du premier réacteur de la

série, et le troisième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du deuxième réacteur de la série.

Exemple 1 (comparatif) :

Le premier exemple ou cas de base correspond à une unité selon l'état de la technique selon le brevet FR 2 657 087, comportant quatre réacteurs, travaillant sur une coupe essence de distillation atmosphérique (naphta "straigh run" selon la terminologie anglo-saxonne) présentant des rapports Paraffines / Naphtènes / Aromatiques (P/N/A) en% volume de 64,5/24,4/11,1. Le catalyseur utilisé est un catalyseur classique de reformage régénératif à base de Pt.

10 Les conditions opératoires sont les suivantes :

Pression au séparateur: 0,23 MPa

Rapport molaire H<sub>2</sub>/HC: 2

Température moyenne en tête des réacteurs: 510°C

Débit de charge : 100 T/h

15 Quantité de catalyseur : 50 T  
soit une vitesse spatiale de 2 h<sup>-1</sup>

Dans ces conditions l'indice d'octane recherche du reformat est de 102, le rendement en réformat est de 88, 95%, et le rendement en hydrogène de 3,49%. Le niveau de coke en sortie du quatrième réacteur est de 5,87%.

20 Exemple 2 (selon l'invention) :

De manière à effectuer des comparaisons sur une base identique, le nombre d'octane recherche du reformat est maintenu à 102 dans tous les exemples qui suivent.

Dans cet exemple, le catalyseur issu de la zone de régénération alimente chacun des quatre réacteurs en parallèle.

25 La pression opératoire au ballon séparateur est maintenue à 0,23 MPa et les autres paramètres opératoires sont indiqués au tableau 1.

On constate une diminution de la teneur en coke du catalyseur en sortie de chaque réacteur par rapport au premier exemple. En particulier, en sortie du dernier réacteur le coke est descendu à 3,76% contre 5,87% dans le cas de base. Le rendement en reformat est par ailleurs plus élevé.

30

Exemple 3 (selon l'invention) :

Dans cet exemple, la pression opératoire au ballon séparateur est abaissée à 0,08 MPa. Le rapport H<sub>2</sub>/HC reste maintenu à 2 et la vitesse spatiale est augmentée à 2.5 h<sup>-1</sup>, soit une augmentation du débit de charge de 25%, ou exprimée de manière équivalente, une diminution de la quantité de catalyseur de 20%. Le rendement en reformat passe à 90,55% (cas de base à 88,9%). On constate également que le rendement coke est remonté à 5,02% contre 3,76% dans l'exemple 2, mais qu'il reste inférieur à celui du cas de base (5,87%).

Exemple 4 (selon l'invention) :

- 10 Dans cet exemple, la pression opératoire est maintenue à 0,08 MPa mais le rapport H<sub>2</sub>/HC est abaissé à 1,3 afin de comparer le quatrième exemple avec le cas de base (exemple 1) à iso niveau de coke. On améliore encore le rendement en reformat qui passe à 91,44% (soit 2,5 points de plus par rapport au cas de base) et le rendement en coke rejoint pratiquement la valeur du cas de base soit 5,8%.
- 15 Sur la base d'une capacité de 100 T/h, le gain en productivité sur le reformat à qualité constante correspond dans ce quatrième exemple à une différence de production d'environ 20000 T/an de reformat, soit une marge brute supérieure à environ 1,2 Millions d'euros par an (base 6 centimes/kg).

Ce nouveau concept permet donc d'obtenir une meilleure sélectivité d'opération à iso sévérité d'opération (température et indice d'octane) et ceci avec une quantité de catalyseur plus faible.

Exemples 5 et 6 (comparatifs) :

Ces exemples sont représentés dans les colonnes du tableau 1 par les cas "base 1" et "base 2" dans lesquelles la pression opératoire d'une unité conventionnelle identique à celle de l'exemple 1 est réduite à 0,08 MPa en maintenant le rapport H<sub>2</sub>/HC à 2 (base 1) puis en diminuant ce rapport à 1,6 (base 2). Les niveaux de coke en sortie du dernier réacteur sont respectivement de 10,06% et 13,6% poids, c'est à dire beaucoup trop élevés pour être acceptés par une zone de régénération conventionnelle.

30 Cet exemple montre que des conditions opératoires plus sévères seraient impossibles à appliquer sur une unité conventionnelle quelle que soit sa technologie, réacteurs

côte à côte ou empilés, car le niveau de coke en fin de zone réactionnelle serait de l'ordre de 10% à 15% suivant les cas, ce qui conduirait fatalement au niveau de la zone de régénération, à des températures au niveau du grain de catalyseur trop élevées, susceptibles d'endommager rapidement le catalyseur.

- 5 Un des intérêts supplémentaires de la présente invention est de conserver une technologie de la zone de régénération identique à celle des unités conventionnelles.

Le tableau 1 ci dessous résume les résultats obtenus dans les différents cas décrits ci-avant :

Base : unité conventionnelle avec des conditions opératoires standards

- 10 Base 1 : unité conventionnelle avec une pression opératoire diminuée

Base 2 : unité conventionnelle avec une pression opératoire diminuée et un rapport H<sub>2</sub>/HC diminué

Cas 1 : unité selon l'invention avec des conditions opératoires standards

Cas 2 : unité selon l'invention avec une pression opératoire diminuée

- 15 Cas 3 : unité selon l'invention avec une pression opératoire diminuée et un rapport H<sub>2</sub>/HC diminué

« PPH » correspond à la vitesse spatiale définie comme le rapport du débit massique de charge sur la masse de catalyseur.

- 20 "WAIT" correspond à la moyenne arithmétique des températures d'entrée de tous les réacteurs de la série

"Catalyseur" correspond à la quantité de catalyseur présent dans l'unité (également appelé inventaire) sur une base arbitraire de 100 pour apprécier la diminution de cet inventaire en fonction des conditions opératoires.

- 25 « RON » est l'indice d'octane recherche (Research Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne).

« H<sub>2</sub>/HC » est le rapport entre le nombre de moles d'hydrogène introduites et le nombre de mole d'hydrocarbures dans la charge.

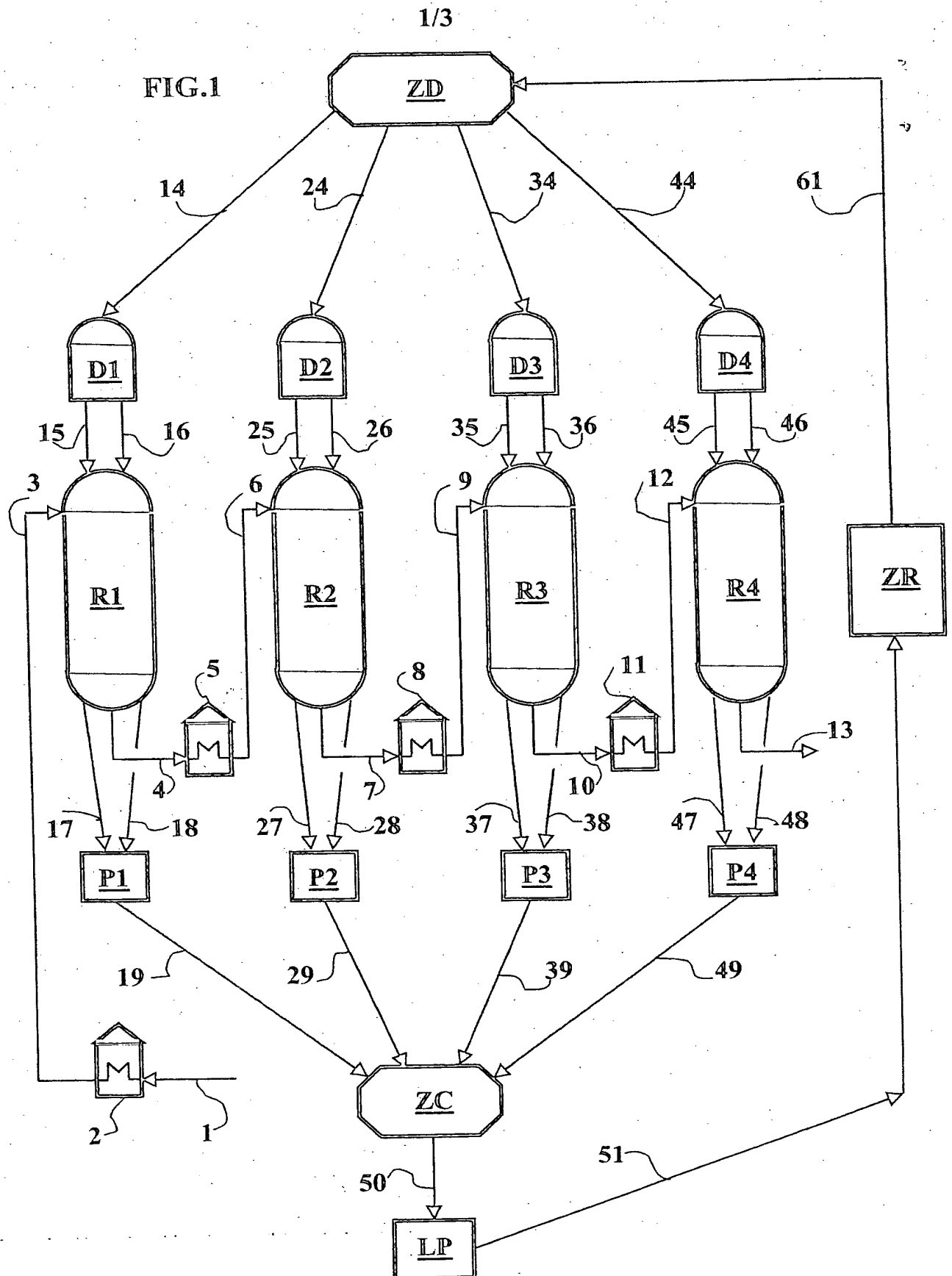
Tableau 1 : comparaison des différents cas

	Ex 1 (Base)	Ex 5 (Base 1)	Ex 6 (Base 2)	Ex 2 (Cas 1)	Ex 3 (Cas 2)	Ex 4 (Cas 3)
Pression séparateur (MPa)	0,23	0,08	0,08	0,23	0,08	0,08
PPH (h-1)	2	2,5	2,4	2	2,5	2,4
H2/HC	2	2	1,6	2	2	1,3
RON	102	102	102	102	102	102
WAIT (°C)	510,5	51,3	52,6	50,4	51,5	51,6
Coke sortie RX1 (%pds)	2,22	3,21	4,40	2,10	2,65	4,00
Coke sortie RX2 (%pds)	2,59	3,90	5,14	1,84	2,20	2,43
Coke sortie RX3 (%pds)	3,55	5,70	7,30	2,39	3,10	3,43
Coke sortie RX4 (%pds)	5,87	10,06	13,10	3,76	5,02	5,80
C5+ (reformat) (%pds)	88,95	90,0	90,17	89,08	90,55	91,44
H2 (%pds)	3,49	3,62	3,61	3,51	3,68	3,75
Catalyseur(base 100)	100	80	83	100	80	83

**REVENDEICATIONS**

- 1- Procédé de traitement de coupes d' hydrocarbures, de type reformage régénératif, faisant appel à une série d'au moins 2 réacteurs, formant la zone de réaction, les réacteurs étant traversés en série par la charge et les effluents intermédiaires, chaque réacteur fonctionnant en lit mobile, le procédé possédant une zone de régénération permettant d'éliminer le coke déposé sur le catalyseur au cours des réactions, et le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur régénéré issu de la dite zone de régénération alimente directement au moins deux réacteurs de la série à partir d'une zone commune de distribution, est collecté en sortie de la zone de réaction dans une zone de mélange où il est homogénéisé et, en sortie de cette zone de mélange, est ramené dans la zone de régénération.
- 2- Procédé selon la revendication 1 comprenant 4 réacteurs en série.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel chacun des réacteurs de la série est alimenté directement par du catalyseur régénéré provenant de la zone de régénération
- 4- Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur régénéré alimente le premier et le troisième réacteur de la série, la numérotation étant faite dans l'ordre de traversée de la charge et des effluents intermédiaires, le deuxième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du premier réacteur de la série, et le quatrième réacteur étant alimenté par le catalyseur issu du troisième réacteur de la série.
- 5- Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur régénéré alimente le premier et le quatrième réacteur de la série, la numérotation étant faite dans l'ordre de traversée de la charge et des effluents intermédiaires, le deuxième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du premier réacteur de la série, et le troisième réacteur de la série étant alimenté par le catalyseur issu du deuxième réacteur de la série.
- 6- Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur régénéré alimente chacun des 4 réacteurs et la collecte du catalyseur usé est réalisée par groupe de deux réacteurs.

- 7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la pression opératoire est inférieure à 0,3 MPa absolu.
- 8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport molaire  $H_2/HC$  est inférieur à 2
- 5 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la vitesse spatiale est supérieure à  $2h^{-1}$ .
- 10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le gaz utilisé pour la phase de combustion du coke déposé sur le catalyseur dans la zone de régénération est de l'air instrument.
- 10 11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel les réacteurs formant la série de réacteurs sont disposés côte à côte.
- 12- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel les réacteurs formant la série de réacteurs sont empilés verticalement les uns sur les autres.
- 15 13- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 aux procédés, d'aromatisation ou de déshydrogénation des normales paraffines.





2/3

FIG.2

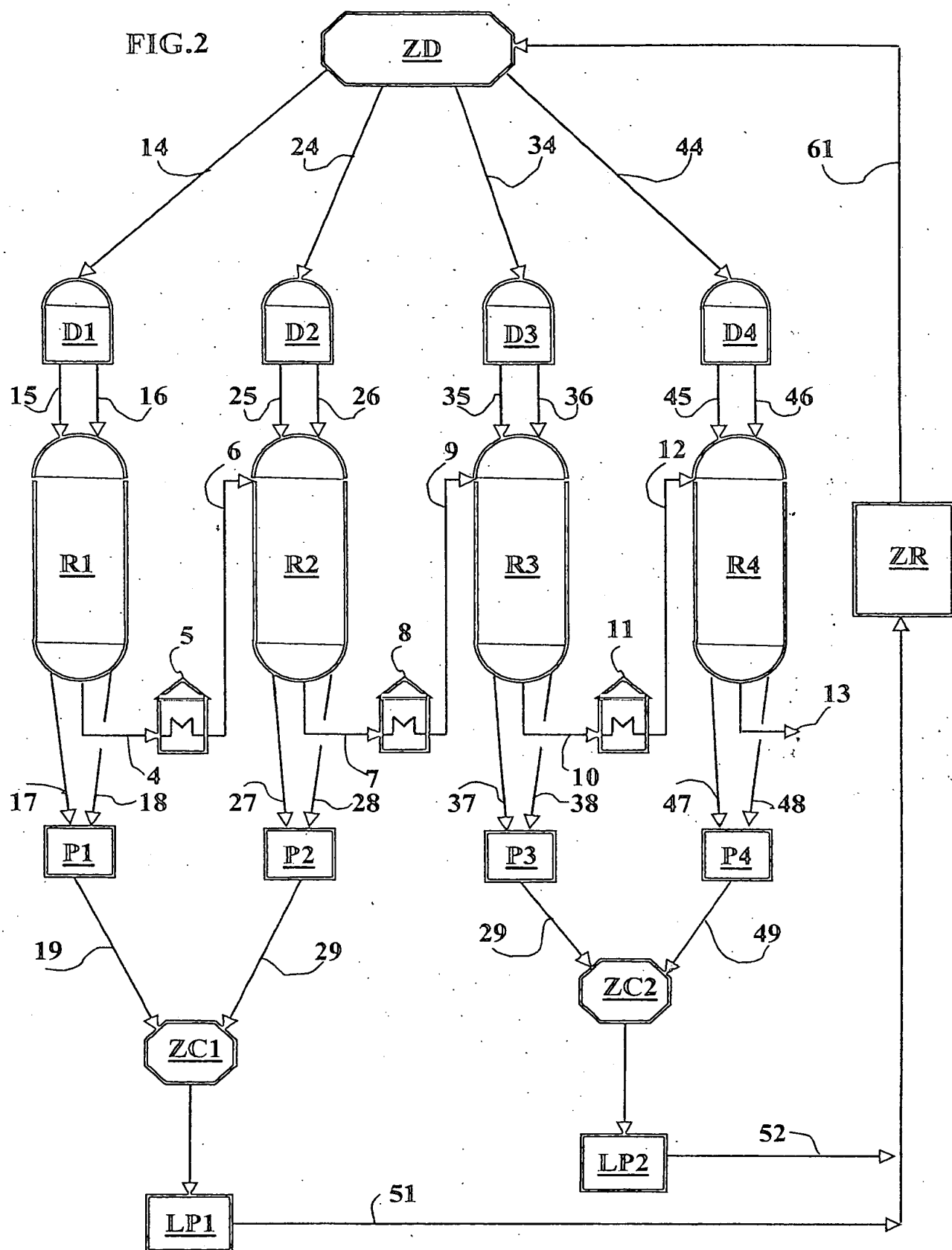
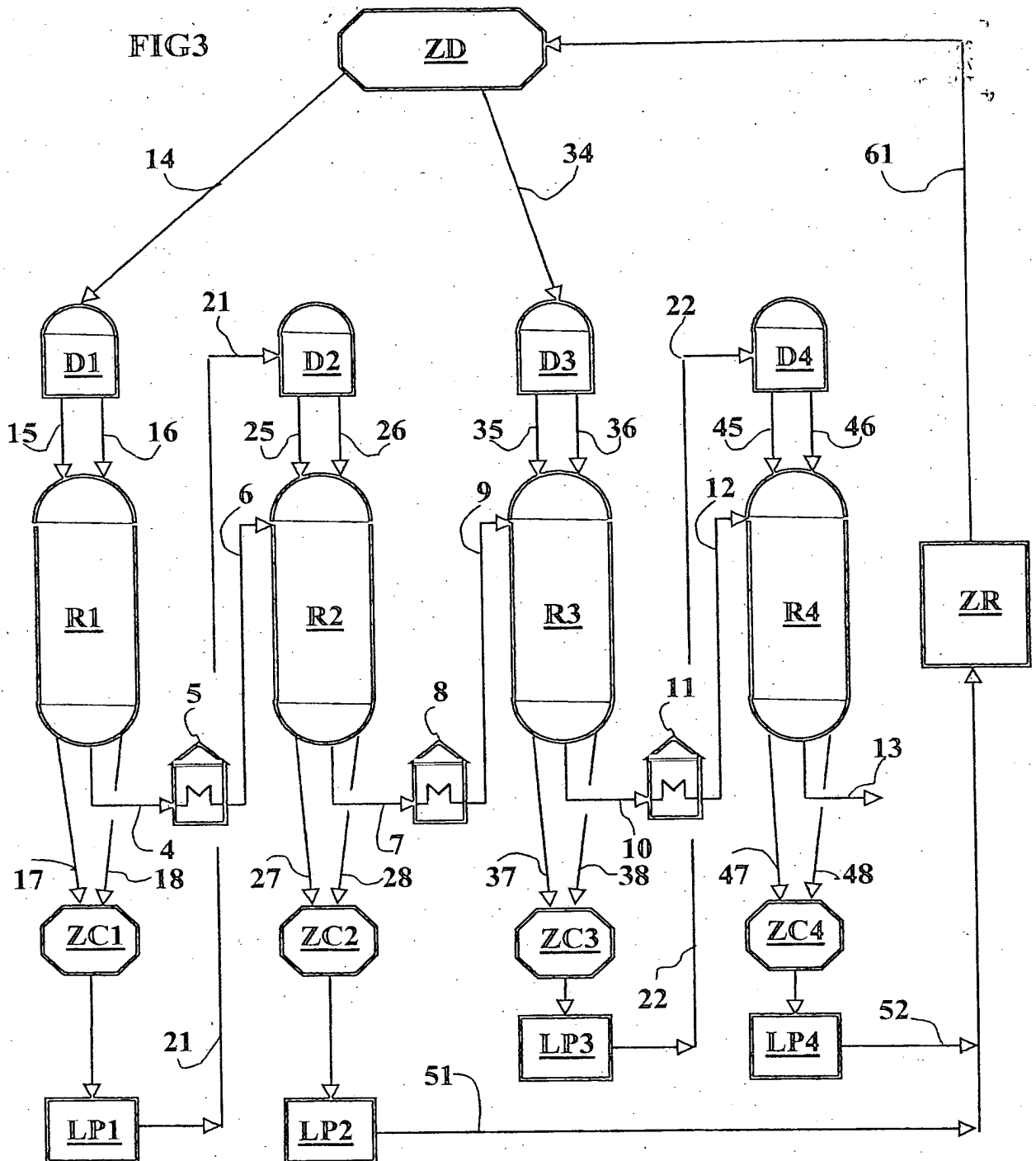


FIG3





## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 G W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PC/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303072
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
NOUVEAU PROCEDE DE REFORMAGE REGENERATIF		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	SANCHEZ
	Prénoms	Eric
Adresse	Rue	2, rue Henri Dunant
	Code postal et ville	91250 RUEIL-MALMAISON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	CASANAVE
	Prénoms	Dominique
Adresse	Rue	31, cours André Philip
	Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEH Chef du Département		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**